

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-097254

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/10

(21)Application number : 05-239483

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.09.1993

(72)Inventor : HAYASHI KATSURA

(54) HIGH-STRENGTH SINTERED ALUMINA

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain sintered alumina which has over 6 MN/m^{3/2} fracture toughness and over 70kg/mm² traverse strength and can be used to produce ceramic tools suitable for high-efficiency processing such as high-speed machining and high-speed feeding.

CONSTITUTION: The product comprises 5 to 30wt.% of zirconia (ZrO₂) of less than 1μm average particle size, less than 1.0wt.%, based on the total ZrO₂, of hafnia (HfO₂) and the rest of alumina (Al₂O₃) of less than 1.5μm average particle size and unavoidable impurities wherein more than 40% of the zirconia is tetragonal crystals (t-ZrO₂) and 0.01 to 5wt.% of at least one from the oxides of Fe, Ni, Co may be incorporated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3078430

[Date of registration] 16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are 5 - 30 % of the weight, and hafnia (HfO₂) about the zirconia (ZrO₂) of 1 micrometer or less of diameters of average crystal grain ZrO₂ Nature sintered compact of a high intensity alumina characterized by said 40% or more of zirconia (ZrO₂) being a tetragonal zirconia (t-ZrO₂) crystal while the remainder consists of the alumina (aluminum 2O₃) and unescapable impurity of 1.5 micrometers or less of diameters of average crystal grain 1.0 or less % of the weight to the whole quantity.

[Claim 2] The zirconia (ZrO₂) of 1 micrometer or less of diameters of average crystal grain 5 - 30 % of the weight, It is hafnia (HfO₂) ZrO₂ As opposed to the whole quantity 1.0 or less % of the weight, While the remainder consists of the alumina (aluminum 2O₃) and unescapable impurity of 1.5 micrometers or less of diameters of average crystal grain 0.01 to 5% of the weight, at least one sort in the oxide of Fe, nickel, and Co The nature sintered compact of a high intensity alumina characterized by said 40% or more of zirconia (ZrO₂) being a tetragonal zirconia (t-ZrO₂) crystal.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nature sintered compact of a high intensity alumina for cutting tools which raised fracture toughness and anti-chip box reinforcement.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, efficient-izing and full automation progress and a machine tool operates much cutting equipments to coincidence also in a cutting tool in many cases. However, when anti-chip box reinforcement and a fracture toughness value are low, therefore generally use many ceramic tools at once in efficient-izing, such as high speed cutting, high slitting, and high delivery, even if it is one ceramic tool, when it produces a sudden deficit, un-arranging [that all equipments must be stopped] produces an alumina ceramic tool. Therefore, fracture toughness is enough as these ceramic tools, and especially anti-chip box reinforcement is excellent, and the sintered compact of the ceramic tool with which these are obtained by being stabilized is demanded strongly.

[0003] Then, in order to raise the fracture toughness value (K1c) of the nature sintered compact of an alumina, there is a thing which makes an alumina (aluminum 2O3) add a zirconia (ZrO2). Such typical advanced technology is indicated by JP,59-25748,A. This is aluminum 2O3. It is ZrO2 to inside. Many micro cracks tend to be generated in a sintered compact by cubical-expansion change at the time of the zirconia (ZrO2) which was made to distribute and was distributed carrying out phase transition to m-ZrO2 (mono-clinic-zirconia) from t-ZrO2 after sintering (tetra-GONARU-zirconia), and it is going to raise fracture toughness by existence of this micro crack.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if fracture toughness of make [many micro cracks / exist in a sintered compact] improved, conversely, anti-chip box reinforcement deteriorated remarkably and there was a problem of being especially easy to produce a deficit in a sintered compact in high-speed processings, such as high speed cutting, high slitting, and high delivery.

[0005] On the other hand, it is ZrO2. And aluminum 2O3 When it was made the particle, although anti-chip box reinforcement went up, fracture toughness had the problem of falling. this -- ZrO2 atomization -- ZrO2 t-ZrO2 from -- m-ZrO2 It is because transition is controlled.

[0006] Both this inventions aim at offering the nature sintered compact of a high intensity alumina which can improve fracture toughness and anti-chip box reinforcement.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person takes an example by the above-mentioned present condition, and is aluminum 2O3 of 1.5 micrometers or less of diameters of average crystal grain as a result of wholeheartedly research. It is ZrO2 of 1 micrometer or less of diameters of average crystal grain to a principal component. Constant-rate content is carried out. ZrO2 HfO2 to the whole quantity An amount is restricted to a constant rate and it is ZrO2. It is 40% or more t-ZrO2 The nature sintered compact of an alumina considered as the crystal carried out the knowledge of moreover having the above fracture toughness to some extent, improving anti-chip box reinforcement remarkably. [0008] Moreover, principal component aluminum 2O3 It is ZrO2 of the specified quantity to inside. It is ZrO2 while containing oxides of the specified quantity, such as Fe, nickel, and Co. HfO2 to the whole quantity The knowledge of moreover having the above fracture toughness to some extent was carried out improving anti-chip box reinforcement remarkably by carrying out the constant-rate limit of the amount.

[0009] The nature sintered compact of a high intensity alumina of this invention the zirconia (ZrO2) of 1 micrometer or less of diameters of average crystal grain Namely, 5 - 30 % of the weight, It is hafnia (HfO2) ZrO2 While the remainder consists of the alumina (aluminum 2O3) and unescapable impurity of 1.5 micrometers or less of diameters of average crystal grain 1.0 or less % of the weight to the whole quantity It is characterized by 40% or more of a zirconia (ZrO2) being a tetragonal zirconia (t-ZrO2) crystal. The zirconia (ZrO2) of 1 micrometer or less of diameters of

average crystal grain Moreover, 5 - 30 % of the weight, It is hafnia (HfO_2) ZrO_2 As opposed to the whole quantity 1.0 or less % of the weight, While the remainder consists of the alumina (aluminum 2O_3) and unescapable impurity of 1.5 micrometers or less of diameters of average crystal grain 0.01 to 5% of the weight, at least one sort in the oxide of Fe, nickel, and Co It is characterized by 40% or more of a zirconia (ZrO_2) being a tetragonal zirconia (t- ZrO_2) crystal. [0010] Here, it is ZrO_2 . An amount and HfO_2 The reason which limited the amount etc. as mentioned above is explained.

[0011] First, aluminum 2O_3 As for an amount, it is desirable to consider as 70 - 95 % of the weight. aluminum 2O_3 It is ZrO_2 when there are few amounts than 70 % of the weight. It is aluminum 2O_3 by transition. It is because it is destroyed and anti-chip box reinforcement falls, and is because fracture toughness will become small if [than 95 % of the weight] more. aluminum 2O_3 The more desirable content of an amount is 78 - 87 % of the weight.

[0012] Moreover, ZrO_2 It is ZrO_2 to have made the amount into 5 - 30 % of the weight. By the case where there are few contents than 5 % of the weight, it is ZrO_2 . There is little energy-absorbing at the tip of a crack by addition, and the effectiveness of the improvement in toughness is small. Moreover, the effectiveness of the improvement in anti-chip box on the strength is small. When 30 % of the weight is exceeded, it is ZrO_2 in a sintered compact. ZrO_2 which the amount (m- ZrO_2) of monoclinic system ZrO_2 increases among crystal phases, and participates in the energy-absorbing in the tip of a crack It is because decrease substantially, fracture toughness falls, or the degree of hardness of a sintered compact falls, so the amount of frictions will serve as size if it is used as an object for cutting tools. ZrO_2 The more desirable content of an amount is 13 - 22 % of the weight.

[0013] moreover, ZrO_2 HfO_2 to the whole quantity case it limited the amount 1.0% of the weight with 1.0 or less % of the weight in many cases -- ZrO_2 the case where it atomizes -- t- ZrO_2 from -- m- ZrO_2 It is because transition is controlled and the effectiveness of the improvement in toughness becomes small. ZrO_2 HfO_2 to the whole quantity As for an amount, it is desirable to consider as 0.03 - 1.0 % of the weight. HfO_2 It is because purification of raw material powder will become very difficult if there are few amounts than 0.03 % of the weight. HfO_2 ZrO_2 Although usually contained three to 5% of the weight in the raw material, it is HfO_2 like this invention. It is HfO_2 in order to lessen a content. An ore with few contents is chosen and it is ZrO_2 . It is good to refine. ZrO_2 HfO_2 to the whole quantity As for especially an amount, it is desirable to contain 0.05 to 0.5% of the weight. HfO_2 Not a simple substance but ZrO_2 It exists as a compound or is ZrO_2 . You may be dissolving to inside.

[0014] aluminum 2O_3 in a sintered compact aluminum 2O_3 which is a host phase when the diameter of average crystal grain exceeds 1.5 micrometers It is in the inclination for reinforcement to become low, and is ZrO_2 . It is aluminum 2O_3 to homogeneity. Even if it makes it distribute to inside, anti-chip box reinforcement does not fully improve. Moreover, ZrO_2 in a sintered compact If the diameter of average crystal grain exceeds 1 micrometer, when the comparatively big and rough zirconia particle of 3 micrometers or more of diameters of a grain in consideration of the variation in particle diameter remains in a sintered compact in many cases and these zirconia particles perform a transverse test, it will become a source of destruction and reinforcement will deteriorate. aluminum 2O_3 And ZrO_2 The diameter of average crystal grain has desirable 0.5 micrometers or less.

[0015] Moreover, ZrO_2 It is 40 inner% or more t- ZrO_2 If the content of t- ZrO_2 is less than 40%, having considered as the crystal has little augend of anti-chip box reinforcement, and it is because remarkable improvement in toughness cannot be desired when it is used as a cutting tool. Moreover, aluminum 2O_3 - ZrO_2 It sets in a system and is ZrO_2 . As one of the alumina strengthening devices to depend, it is t- ZrO_2 in the tip of a crack. m- ZrO_2 A phase transformation is carried out, the energy of a crack is absorbed, and it is effective in stopping a crack. Therefore, t- ZrO_2 At less than 40%, it is t- ZrO_2 near the crack tip. It is because there are few amounts and they cannot fully absorb energy of a crack. ZrO_2 in a sintered compact A crystal phase is ZrO_2 . t- ZrO_2 among the whole quantity It is desirable that it is especially 70% or more 50% or more.

[0016] Moreover, it sets to this invention and is ZrO_2 . 5 - 30 % of the weight, and HfO_2 ZrO_2 While making it contain at 1.0 or less % of the weight of a rate to the whole quantity, it is aluminum 2O_3 at 0.01 - 5% of the weight of a rate about at least one sort in the oxide of Fe, nickel, and Co. Inside is provided with the nature sintered compact of a high intensity alumina which carried out distributed content.

[0017] It is because anti-chip box reinforcement will fall if the improvement effectiveness of fracture toughness will not be acquired if having carried out distributed content of the oxide of Fe, nickel, and Co at 0.01 - 5% of the weight of a rate has less oxide of Fe, nickel, and Co here than 0.01 % of the weight, but 5 % of the weight is exceeded.

[0018] The usual approach can be adopted on the occasion of manufacture of the nature sintered compact of a high intensity alumina of this invention.

[0019] For example, the compound which can be changed into an oxide by aluminum 2O_3 with a mean particle diameter of 1 micrometer or less, ZrO_2 , and request is carried out in the weighing capacity back by Fe, nickel, Co oxide, or baking, and preferential grinding of these is carried out in media, such as distributed material and distilled

water. ZrO_2 A raw material with few HfO_2 contents is used for a raw material. For example, HfO_2 ZrO_2 with few contents It extracts from an ore chemically and is made oxide powder with heating.

[0020] After fabricating with a well-known shaping means after grinding, it calcinates at 1250-1600 degrees C. What is necessary is just to carry out hydrostatic-pressure baking between heat at further 1300-1500 degrees C, after carrying out ordinary pressure baking at 1400-1500 degrees C first as the baking approach in order to obtain the sintered compact of high density although the hydrostatic-pressure method between ordinary pressure baking in atmospheric air, a hotpress, and heat etc. can be adopted.

[0021]

[Function] With the nature sintered compact of a high intensity alumina of this invention, it is t- ZrO_2 in the tip of a crack. m- ZrO_2 A phase transformation is carried out, the energy at the tip of a crack is absorbed, expansion of a crack is prevented, and it becomes possible to improve fracture toughness.

[0022] And at this invention, it is ZrO_2 . HfO_2 to the whole quantity An amount is restricted to a constant rate and it is t- ZrO_2 in 40% or more of a zirconia (ZrO_2). Since it considered as the crystal, fracture toughness and anti-chip box reinforcement are improved further.

[0023] It compares with the sample which has not added those oxides by the sample which added Fe, nickel, and Co oxide when a sintered compact destructive side is observed that the addition effectiveness of the oxide of Fe, nickel, and Co of this invention should be checked, and is aluminum 2O_3 . The transgranular fracture of a particle has increased.

[0024] It is aluminum 2O_3 by addition of Fe and nickel from this, and Co oxide. Association of a particle becomes firm and it is thought that destruction in a grain boundary has stopped being able to happen easily. The reason whose fracture toughness improved is aluminum 2O_3 . It is thought that it is because association of a particle becomes firm and expansion of a crack becomes difficult.

[0025] Hereafter, the following example explains this invention.

[0026]

[Example]

Example 1aluminum 2O_3 A raw material and ZrO_2 It prepares at a rate which shows a raw material in Table 1, 100g of preparation raw materials is paid to the pot made of resin, and predetermined time mixing is sealed and carried out with alcohol and $\phi 10\text{mm}$ high grade alumina balls. After drying the raw material after mixing, a binder is added 4% of the weight, and it fabricates in a request configuration. Temporary quenching of the Plastic solid was carried out at 1500 degrees C in the atmospheric-air ambient atmosphere for 2 hours, and hydrostatic-pressure baking between 1-hour heat was performed after an appropriate time at 1400 degrees C.

[0027] While performing the four-point bending anti-chip box strength test by Japanese Industrial Standards (JIS) about these samples, the result of having measured fracture toughness (K_{1c}) with the Vickers hardness meter by 20kg of loads about Vickers hardness further is shown in Table 1 by the Vickers indentation method.

[0028]

[Table 1]

試料 番号	Al ₂ O ₃ 重量%	ZrO ₂ 重量%	ZrO ₂ 中 の HfO ₂ 含有量 重量%	t- ZrO ₂ 量 %	Al ₂ O ₃ の 粒 径 μm	ZrO ₂ の 粒 径 μm	抗 折 強 度 kg/mm ²	靱 性 MN/m ^{3/2}	ビッカ ース 硬 度 kg/mm ²
* 1	97	3	5.0	70	1.5	0.4	55	4.0	1800
2	95	5	0.3	80	0.8	0.4	70	6.0	1800
3	90	10	0.3	90	0.5	0.4	95	6.1	1800
4	87	13	0.1	95	0.5	0.4	100	6.3	1780
5	85	15	0.1	95	0.5	0.4	115	6.5	1780
6	82	18	0.1	90	0.5	0.3	135	7.0	1760
7	80	20	0.1	85	0.5	0.4	125	7.0	1750
8	78	22	0.1	80	0.5	0.4	110	7.0	1700
9	75	25	0.3	75	0.5	0.4	85	6.5	1630
10	70	30	0.3	50	0.6	0.5	70	6.0	1500
*11	65	35	5.0	30	0.6	0.9	45	5.0	1450
12	85	15	0.03	95	0.6	0.9	120	7.0	1750
13	85	15	0.5	95	0.6	0.9	110	6.5	1750
14	85	15	1.0	95	0.6	0.9	110	6.5	1750
*15	85	15	0.1	40	2.0	0.9	50	5.5	1500
*16	85	15	0.1	30	0.5	1.4	55	6.0	1500
17	85	15	0.1	40	0.8	0.8	90	6.0	1650
18	85	15	0.1	80	1.5	0.5	95	6.0	1550
19	85	15	0.1	80	0.8	1.0	70	6.5	1550
*20	82	18	5.0	85	0.5	0.3	120	4.5	1700

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

[0029] Sample numbers 2-10, 12-14, and 17-19 are the things of this invention within the limits, and all are 2 the anti-chip box reinforcement of 70kg/mm. A toughness value is also 3/2 6 MN/m above. It excels with the above. On the other hand, for sample numbers 1 and 20, this invention is out of range and a sample number 1 is 2 the anti-chip box reinforcement of 55kg/mm. It reaches and a toughness value is 3/2 4.0 MN/m. It is low and, for a sample number 20, anti-chip box reinforcement is 2 120kg/mm. Although excelled, toughness is 3/2 4.5 MN/m. It has deteriorated. Sample numbers 4-8 are the more desirable range of this invention, and anti-chip box reinforcement is 2 100kg/mm. A toughness value is 3/2 6.0 MN/m above. It excels with the above.

[0030] The diameter of average crystal grain of a zirconia (ZrO₂) is changed about an example 2 and also a sample number 6, and it is t-ZrO₂. The amount in the sintered compact of a crystal phase was measured by the following approach according to the X diffraction peak.

[0031] X diffraction measurement is performed to 2theta=27 degree-33 degree by CuK alpha rays, and it asks for the following peak heights (t1, m1, and m2).

[0032]

t-ZrO₂ (111) 30.2 degrees t1 (1)m-ZrO₂ (111) 28.2 degrees m1 (2)m-ZrO₂ (111) 31.5 degrees m2 (3)t1, m1, and m2 t-ZrO₂ An amount is calculated by several 1.

[0033]

[Equation 1]

$$t - Z r O_2 \text{ (\%)} = \frac{(t_1)}{(t_1 + m_1 + m_2)} \times 100$$

[0034] It is t-ZrO₂ by the above-mentioned measuring method. The result of having investigated change of the anti-chip box reinforcement by the amount of a crystal phase and toughness is shown in Table 2.

[0035]

[Table 2]

試料 番号	ZrO ₂ の粒径 μm	t-ZrO ₂ 相 %	抗折強度 kg/mm ²	靱 性 MN/m ^{3/2}	焼成温度 ℃	H I P 温度 ℃
21	0.2	100	150	7.2	1400	1400
22	0.5	80	140	7.4	1450	1400
23	0.8	70	115	8.0	1470	1400
24	1.0	45	90	8.3	1500	1400
*25	1.2	30	65	8.5	1520	1400
*26	1.6	20	60	8.2	1600	1400

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

[0036] For sample numbers 21-24, within the limits of 1 micrometer or less and this invention, the mean particle diameter of a zirconia (ZrO₂) is t-ZrO₂. A crystal phase is about 40% or more, and it is the above t-ZrO₂ to this extent. For the nature sintered compact of an alumina containing a crystal phase, anti-chip box reinforcement is 290kg/mm. It excels with the above. On the other hand, the mean particle diameter of a zirconia (ZrO₂) exceeds 1 micrometer, this invention is out of range, and sample numbers 25 and 26 are t-ZrO₂. A crystal phase is less than 40%, and, for such a nature sintered compact of an alumina, anti-chip box reinforcement is 265kg/mm. It is understood that it is inferior the following. In addition, about a toughness value, all of sample numbers 21-26 are 3/2 7.2 to 8.5 MN/m. Especially the big difference was not produced in extent.

[0037] aluminum 2O₃ of 98% or more of example 3 purity Powder and ZrO₂ NiO, CoO, and Fe 2O₃ with a powder and a mean particle diameter of 1.0 micrometers or less Weighing capacity of the powder is carried out to the amount of Table 3, this is put into distilled water which added the dispersant, and preferential grinding is carried out by attritor. Dried the slurry after grinding, and added the organic binder, and it was made to dry further, and considered as the raw material for shaping.

[0038] After fabricating in a predetermined dimension using this raw material, a vacuum packing is carried out to the bag of polyethylene, and it is 24t/cm. CIP processing (cold isostatic pressing) was carried out by the pressure.

[0039] The debinder of the acquired Plastic solid was carried out, and preliminary baking was carried out at 1450 degrees C in the atmospheric-air ambient atmosphere for 2 hours. Then, hydrostatic-pressure baking between heat of the sintered compact was carried out with 2000 atmospheric pressures by 1425 degrees C for 1 hour.

[0040] The obtained sintered compact was polished to the 3x4x40mm piece of an anti-chip box strength test, and three-point flexural strength was measured according to JISR1601. Moreover, the 3x4x40mm tablet was produced to coincidence by the above-mentioned approach, the X diffraction was measured in respect of un-polishing [of a glow riser], and the crystal of ZrO₂ was investigated.

[0041] Furthermore, 3-micrometer diamond paste performed polishing after polishing a 3x4x40mm tablet, crack die

length was measured by 20kg of loads using the diamond cone for Vickers hardness, and fracture toughness was measured by the MI method.

[0042]

[Table 3]

試料 番号	組成重量%						Al ₂ O ₃ の 粒径 μm	ZrO ₂ の粒 径 μm	抗折 強度 kg/mm ²	破壊 靱性 MN /m ^{3/2}	ZrO ₂ 中の t-ZrO ₂ 量 %
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ZrO ₂ 中の HfO ₂ 量	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃					
*27	99.80	—	—	0.1	0.1	—	2.0	—	65	3.8	0
*28	98.80	1	3.0	0.1	0.1	—	1.6	0.4	80	4.2	90
29	89.80	10	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	120	6.5	95
30	81.80	18	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	145	7.5	98
31	69.80	30	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	105	6.5	80
*32	59.80	40	3.0	0.1	0.1	—	0.5	0.4	65	4.0	30
34	81.99	18	0.1	0.005	0.005	—	0.5	0.4	135	7.5	95
35	81.50	18	0.1	0.25	0.25	—	0.5	0.4	140	7.5	95
36	80.00	18	0.1	1.0	1.0	—	0.5	0.4	140	7.5	90
37	77.00	18	1.0	2.5	2.5	—	0.9	0.6	100	7.0	70
*38	74.00	18	3.0	4.0	4.0	—	1.5	0.7	90	5.5	45
39	81.80	18	0.8	0.2	—	—	1.0	0.7	135	7.5	95
40	81.80	18	0.8	—	0.2	—	1.0	0.7	137	7.3	95
41	81.80	18	1.0	—	—	0.2	1.0	0.7	100	6.5	40
42	81.80	18	0.1	0.1	—	0.1	1.0	0.7	135	7.2	95
43	81.80	18	0.1	—	0.1	0.1	1.0	0.7	135	7.2	95
44	94.8	5	0.5	0.1	0.1	—	0.7	0.4	70	6.5	90
45	81.8	18	0.03	0.1	0.1	—	0.5	0.4	145	7.5	98

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

[0043] From this table 3, they are NiO, CoO, and Fe 2O3. It turns out that toughness is improving rather than the presentation (Table 1) which is not added at all. sample No.6 of Table 1 -- toughness -- 7 MN/m 3/2 and anti-chip box reinforcement -- 135 kg/mm2 it is -- a thing -- receiving -- this example -- sample No.35 of Table 3 -- like -- toughness -- 7.5 MN/m 3/2 and anti-chip box reinforcement -- 140 kg/mm2 It has attained.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention as mentioned above, a fracture toughness value is 3/2 at least 6 MN/m. Being able to maintain above, especially anti-chip box reinforcement is 2 70kg/mm. It can consider as the above and the nature sintered compact of an alumina for ceramic tools suitable for efficient processings, such as high speed cutting, high slitting, and high delivery, can be offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97254

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/10			C 0 4 B 35/ 10	E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-239483	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22) 出願日	平成5年(1993)9月27日	(72) 発明者	林 桂 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 高強度アルミナ質焼結体

(57) 【要約】

【目的】破壊靱性が $6\text{ MN/m}^{3/2}$ 以上でかつ抗折強度が 70 kg/mm^2 以上で、高速切削、高切り込みおよび高送りといった高効率加工に適したセラミック工具用のアルミナの質焼結体を得ることができる。

【構成】平均結晶粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のジルコニア(ZrO_2)を5~30重量%、ハフニア(HfO_2)を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下、残部が平均結晶粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)および不可避免不純物からなるとともに、前記ジルコニア(ZrO_2)の40%以上が正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)結晶である。また、これらに、Fe, Ni, Coの酸化物のうち少なくとも1種を0.01~5重量%含有させても良い。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のジルコニア(ZrO_2)を5~30重量%、ハフニア(HfO_2)を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下、残部が平均結晶粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)および不可避不純物からなるとともに、前記ジルコニア(ZrO_2)の40%以上が正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)結晶であることを特徴とする高強度アルミナ質焼結体。

【請求項2】平均結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のジルコニア(ZrO_2)を5~30重量%、ハフニア(HfO_2)を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下、Fe, Ni, Coの酸化物の内少なくとも1種を0.01~5重量%、残部が平均結晶粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)および不可避不純物からなるとともに、前記ジルコニア(ZrO_2)の40%以上が正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)結晶であることを特徴とする高強度アルミナ質焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、破壊靱性および抗折強度を向上させた切削工具用の高強度アルミナ質焼結体に関するものである。

【0002】

【従来技術】近時、工作機械は高効率化、無人化が進み、切削工具においても多数の切削装置を同時に作動させる場合が多い。しかしながら、アルミナセラミック工具は一般に抗折強度や破壊靱性値が低く、そのため高速切削、高切り込みおよび高送りといった高効率化において、一度に多数のセラミック工具を使用すると1個のセラミック工具であってもそれが急な欠損を生じた場合に、全ての装置を停止させなければならないという不都合が生じる。したがってこれらのセラミック工具として破壊靱性が充分で、特に抗折強度が優れており、かつこれらが安定して得られるセラミック工具の焼結体が強く要求されている。

【0003】そこで、アルミナ質焼結体の破壊靱性値(K_{Ic})を向上させるため、アルミナ(Al_2O_3)にジルコニア(ZrO_2)を添加させるものがある。このような典型的な先行技術は特開昭59-25748号公報に開示されている。これは、 Al_2O_3 中に ZrO_2 を分散させ、分散したジルコニア(ZrO_2)が焼結後 $t\text{-ZrO}_2$ (テトラゴナル-ジルコニア)から $m\text{-ZrO}_2$ (モノクリニック-ジルコニア)に相転移する際の体積膨張変化により、焼結体中に多数のマイクロクラックを発生させ、このマイクロクラックの存在により破壊靱性を向上させようとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、焼結体中に多数のマイクロクラックを存在させることは破壊靱性が向上したとしても、逆に抗折強度が著しく劣化

2

し、特に高速切削、高切り込みおよび高送りといった高速加工において焼結体に欠損を生じ易いという問題があった。

【0005】一方、 ZrO_2 および Al_2O_3 を微粒子にしていくと、抗折強度は上がるが破壊靱性は低下するという問題があった。これは ZrO_2 の微粒化により ZrO_2 の $t\text{-ZrO}_2$ から $m\text{-ZrO}_2$ への転移が抑制されるからである。

【0006】本発明は、破壊靱性および抗折強度をともに向上することができ、高強度アルミナ質焼結体を提供することを目的とする。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者は上記現状に鑑み鋭意研究の結果、平均結晶粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下の Al_2O_3 の主成分に平均結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の ZrO_2 を一定量含有し、 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量を一定量に制限し、 ZrO_2 の40%以上を $t\text{-ZrO}_2$ 結晶としたアルミナ質焼結体は、抗折強度を著しく向上しつつ、しかもある程度以上の破壊靱性を有していることを知見した。

【0008】また、主成分 Al_2O_3 中に所定量の ZrO_2 と、所定量のFe, Ni, Co等の酸化物とを含有するとともに、 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量を一定量制限することにより、抗折強度を著しく向上しつつ、しかもある程度以上の破壊靱性を有していることを知見した。

【0009】即ち、本発明の高強度アルミナ質焼結体は、平均結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のジルコニア(ZrO_2)を5~30重量%、ハフニア(HfO_2)を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下、残部が平均結晶粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)および不可避不純物からなるとともに、ジルコニア(ZrO_2)の40%以上が正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)結晶であることを特徴とする。また、平均結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のジルコニア(ZrO_2)を5~30重量%、ハフニア(HfO_2)を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下、Fe, Ni, Coの酸化物のうち少なくとも1種を0.01~5重量%、残部が平均結晶粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)および不可避不純物からなるとともに、ジルコニア(ZrO_2)の40%以上が正方晶ジルコニア($t\text{-ZrO}_2$)結晶であることを特徴とする。

【0010】ここで、 ZrO_2 量、 HfO_2 量等を上記のように限定した理由について説明する。

【0011】まず、 Al_2O_3 量は70~95重量%とすることが望ましい。 Al_2O_3 量が70重量%よりも少ないと ZrO_2 の転移により Al_2O_3 が破壊され抗折強度が低下するからであり、95重量%よりも多いと破壊靱性が小さくなるからである。 Al_2O_3 量のより好ましい含有量は78~87重量%である。

3

【0012】また、 ZrO_2 量を5~30重量%としたのは、 ZrO_2 の含有量が5重量%より少ない場合では、 ZrO_2 添加によるクラック先端のエネルギー吸収が少なく靱性向上の効果が小さい。また、抗折強度向上の効果が小さい。30重量%を越えると焼結体中の ZrO_2 結晶相のうち単斜晶 ZrO_2 ($m-ZrO_2$) 量が多くなり、クラック先端でのエネルギー吸収に関与する ZrO_2 が実質的に減少し、破壊靱性が低下したり、焼結体の硬度が低下するので切削工具用として使用すると摩擦量が大きくなるからである。 ZrO_2 量のより好ましい含有量は13~22重量%である。

【0013】また、 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量を1.0重量%以下と限定したのは、1.0重量%よりも多い場合には ZrO_2 を微粒化した場合に $t-ZrO_2$ から $m-ZrO_2$ への転移が抑制され、靱性向上の効果が小さくなるからである。 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量は、0.03~1.0重量%とすることが望ましい。 HfO_2 量が0.03重量%よりも少ないと、原料粉末の精製が非常に困難となるからである。 HfO_2 は ZrO_2 原料中に通常3~5重量%含有されているが、本発明のように HfO_2 含有量を少なくするためには、 HfO_2 の含有量の少ない鉱石を選んで ZrO_2 を精製すると良い。 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量は、特に0.05~0.5重量%含有することが好ましい。 HfO_2 は単体ではなく、 ZrO_2 との化合物として存在するか、 ZrO_2 中に固溶していても良い。

【0014】焼結体中の Al_2O_3 の平均結晶粒径が1.5 μm を越えると母相である Al_2O_3 の強度が低くなる傾向にあり、 ZrO_2 を均一に Al_2O_3 中に分散させても抗折強度は充分に向上しない。また、焼結体中の ZrO_2 の平均結晶粒径が1 μm を越えると、粒子径のバラツキを考慮すると粒径3 μm 以上の比較的粗大なジルコニア粒子が焼結体中に残存することが多く、これらのジルコニア粒子が抗折試験を行った場合に破壊源となり強度が劣化する。 Al_2O_3 および ZrO_2 の平均結晶粒径は0.5 μm 以下が好ましい。

【0015】また、 ZrO_2 中の40%以上を $t-ZrO_2$ 結晶としたのは、 $t-ZrO_2$ の含有量が40%未満であれば、抗折強度の増加量が少なく、また、切削工具として使用した場合に靱性の顕著な向上が望めないからである。また、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系においては、 ZrO_2 によるアルミナ強化機構の1つとして、クラックの先端で $t-ZrO_2$ が $m-ZrO_2$ に相変態し、クラックのエネルギーを吸収し、クラックを止めるという効果がある。したがって、 $t-ZrO_2$ が40%未満ではクラック先端近傍の $t-ZrO_2$ 量が少なく、クラックのエネルギーを充分に吸収できないからである。焼結体中の ZrO_2 結晶相は ZrO_2 全量のうち、 $t-ZrO_2$ は50%以上、特に70%以上であることが好ましい。

【0016】また、本発明においては、 ZrO_2 を5~

4

30重量%、 HfO_2 を ZrO_2 全量に対して1.0重量%以下の割合で含有させるとともに、Fe, Ni, Coの酸化物のうち少なくとも1種を0.01~5重量%の割合で Al_2O_3 中に分散含有した高強度アルミナ質焼結体が提供される。

【0017】ここで、Fe, Ni, Coの酸化物を0.01~5重量%の割合で分散含有したのは、Fe, Ni, Coの酸化物が0.01重量%よりも少ないと破壊靱性の向上効果が得られず、5重量%を越えると抗折強度が低下するからである。

【0018】本発明の高強度アルミナ質焼結体の製造に際しては通常の方法を採用し得る。

【0019】例えば、平均粒子径1 μm 以下の Al_2O_3 、 ZrO_2 、所望によりFe, Ni, Co酸化物もしくは焼成により酸化物に変換しうる化合物を秤量後、これらを分散材および蒸留水等の媒質とともに混合粉碎する。 ZrO_2 原料には HfO_2 含有量の少ない原料を用いる。例えば、 HfO_2 含有量の少ない ZrO_2 鉱石から化学的に抽出し、加熱によって酸化物粉末にしたものである。

【0020】粉碎後公知の成形手段で成形した後1250~1600℃で焼成する。焼成方法としては、大気中での常圧焼成、ホットプレス、熱間静水圧法等を採用しうるが、高密度の焼結体を得るためには、先ず1400~1500℃で常圧焼成した後、さらに1300~1500℃で熱間静水圧焼成すれば良い。

【0021】

【作用】本発明の高強度アルミナ質焼結体では、クラックの先端で $t-ZrO_2$ が $m-ZrO_2$ に相変態し、クラック先端のエネルギーを吸収し、クラックの伸展を防止し、破壊靱性を向上することが可能となる。

【0022】そして、本発明では、 ZrO_2 全量に対する HfO_2 量を一定量に制限し、ジルコニア(ZrO_2)の40%以上を $t-ZrO_2$ 結晶としたので、破壊靱性および抗折強度をさらに向上する。

【0023】本発明のFe, Ni, Coの酸化物の添加効果を確認すべく焼結体破壊面を観察したところ、Fe, Ni, Co酸化物を添加した試料では、それらの酸化物を添加していない試料に比較して、 Al_2O_3 粒子の粒内破壊が多くなっている。

【0024】このことから、Fe, Ni, Co酸化物の添加によって Al_2O_3 粒子の結合が強固になり粒界での破壊が起こりにくくなっていると考えられる。破壊靱性が向上した理由は、 Al_2O_3 粒子の結合が強固になり、クラックの伸展が困難になるためであると考えられる。

【0025】以下、本発明を次の実施例で説明する。

【0026】

【実施例】

実施例1

Al₂O₃ 原料とZrO₂ 原料とを表1に示す割合で調合し、調合原料100gを樹脂製ボットに入れ、アルコールとφ10mmの高純度アルミナボールとともに密封し、所定時間混合する。混合後の原料を乾燥した後、4重量%バインダを添加し、所望形状に成形する。成形体を大気雰囲気中で1500℃で2時間仮焼し、しかる後に1400℃で1時間熱間静水圧焼成を行った。

*

【0027】これらの試料について日本工業規格(JIS)による4点曲げ抗折強度試験を行うとともに、破壊靱性(K_{IC})をビッカース圧痕法により、さらにビッカース硬度については荷重20kgでビッカース硬度計により測定した結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

試料 番号	Al ₂ O ₃ 重量%	ZrO ₂ 重量%	ZrO ₂ 中 の HfO ₂ 含有量 重量%	t- ZrO ₂ 量 %	Al ₂ O ₃ の 粒径 μm	ZrO ₂ の 粒径 μm	抗 折 強 度 kg/mm ²	靱 性 MN/m ^{3/2}	ビッカ ース 硬 度 kg/mm ²
* 1	97	3	5.0	70	1.5	0.4	55	4.0	1800
2	95	5	0.3	80	0.8	0.4	70	6.0	1800
3	90	10	0.3	90	0.5	0.4	95	6.1	1800
4	87	13	0.1	95	0.5	0.4	100	6.3	1780
5	85	15	0.1	95	0.5	0.4	115	6.5	1780
6	82	18	0.1	90	0.5	0.3	135	7.0	1760
7	80	20	0.1	85	0.5	0.4	125	7.0	1750
8	78	22	0.1	80	0.5	0.4	110	7.0	1700
9	75	25	0.3	75	0.5	0.4	85	6.5	1630
10	70	30	0.3	50	0.6	0.5	70	6.0	1500
*11	65	35	5.0	30	0.6	0.9	45	5.0	1450
12	85	15	0.03	95	0.6	0.9	120	7.0	1750
13	85	15	0.5	95	0.6	0.9	110	6.5	1750
14	85	15	1.0	95	0.6	0.9	110	6.5	1750
*15	85	15	0.1	40	2.0	0.9	50	5.5	1500
*16	85	15	0.1	30	0.5	1.4	55	6.0	1500
17	85	15	0.1	40	0.8	0.8	90	6.0	1650
18	85	15	0.1	80	1.5	0.5	95	6.0	1550
19	85	15	0.1	80	0.8	1.0	70	6.5	1550
*20	82	18	5.0	85	0.5	0.3	120	4.5	1700

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

【0029】試料番号2~10、12~14、17~19は本発明の範囲内のものであり、いずれも抗折強度70kg/mm²以上、靱性値も6MN/m^{3/2}以上と優れている。これに対し、試料番号1及び20は本発明の※50

※範囲外のものであり、試料番号1は抗折強度55kg/mm²および靱性値が4.0MN/m^{3/2}と低く、試料番号20は抗折強度が120kg/mm²と優れているが、靱性が4.5MN/m^{3/2}と劣化している。試料番

号4～8は本発明のより好ましい範囲であり、抗折強度が 100 kg/mm^2 以上、靱性値が $6.0\text{ MN/m}^{3/2}$ 以上と優れている。

【0030】実施例2

更に、試料番号6についてジルコニア(ZrO_2)の平均結晶粒径を異ならせて $t\text{-ZrO}_2$ 結晶相の焼結体中の量をX線回折ピークにより下記の方法で測定した。

【0031】 $\text{CuK}\alpha$ 線で $2\theta=27^\circ\sim 33^\circ$ までX線回折測定を行い、以下のピーク高さ(t_1 , m_1 , m_2)

$*_2$)を求める。

【0032】

$t\text{-ZrO}_2$ (111) 30.2° t_1 (1)

$m\text{-ZrO}_2$ (111) 28.2° m_1 (2)

$m\text{-ZrO}_2$ (111) 31.5° m_2 (3)

t_1 , m_1 , m_2 より、 $t\text{-ZrO}_2$ の量は数1で求められる。

【0033】

【数1】

$$t\text{-ZrO}_2 (\%) = \frac{(t_1)}{(t_1 + m_1 + m_2)} \times 100$$

【0034】上記測定法により $t\text{-ZrO}_2$ 結晶相の量による抗折強度および靱性の変化を調べた結果を表2に示す。

※【0035】

【表2】

※

試料番号	ZrO_2 の粒径 μm	$t\text{-ZrO}_2$ 相 %	抗折強度 kg/mm^2	靱性 $\text{MN/m}^{3/2}$	焼成温度 $^\circ\text{C}$	HIP温度 $^\circ\text{C}$
21	0.2	100	150	7.2	1400	1400
22	0.5	80	140	7.4	1450	1400
23	0.8	70	115	8.0	1470	1400
24	1.0	45	90	8.3	1500	1400
*25	1.2	30	65	8.5	1520	1400
*26	1.6	20	60	8.2	1600	1400

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】試料番号21～24はジルコニア(ZrO_2)の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下と本発明の範囲内で、 $t\text{-ZrO}_2$ 結晶相が約40%以上であり、この程度以上の $t\text{-ZrO}_2$ 結晶相を含むアルミナ質焼結体は抗折強度が 90 kg/mm^2 以上と優れている。これに対し、試料番号25および26はジルコニア(ZrO_2)の平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越え本発明の範囲外で、 $t\text{-ZrO}_2$ 結晶相が40%未満であり、このようなアルミナ質焼結体は抗折強度が 65 kg/mm^2 未満と劣っていることが理解される。尚、靱性値については試料番号21～26のいずれも $7.2\sim 8.5\text{ MN/m}^{3/2}$ 程度で特に大きな差は生じなかった。

【0037】実施例3

純度98%以上の Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末及び平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の NiO 、 CoO 、 Fe_2O_3 粉末を表3の量に秤量し、これを分散剤を添加した蒸留水に入れ、アトライタで混合粉碎する。粉碎後のスラリーを乾燥し、有機バインダーを添加し、さらに乾燥させて、成形用原料とした。

★【0038】この原料を用いて所定寸法に成形した後、ポリエチレンの袋に真空パックし、 4 t/cm^2 の圧力でCIP処理(冷間静水圧成形)した。

【0039】得られた成形体を脱バインダーし、大気雰囲気中で 1450°C で2時間予備焼成した。その後、焼結体を 1425°C で1時間 2000 kg/cm^2 で熱間静水圧焼成した。

【0040】得られた焼結体を $3\times 4\times 40\text{ mm}$ の抗折強度試験片に研摩し、JISR1601に従って3点曲げ強度を測定した。また、前述の方法で同時に $3\times 4\times 40\text{ mm}$ のタブレットを作製し、焼上りの未研摩面でX線回折を測定し、 ZrO_2 の結晶を調べた。

【0041】更に、 $3\times 4\times 40\text{ mm}$ のタブレットを研摩後、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでポリッシングを行い、ビッカース硬度用ダイヤモンドコーンを用いて荷重 20 kg でクラック長さを測定し、MI法によって破壊靱性を測定した。

【0042】

★50 【表3】

試料 番号	組 成 重量%						Al ₂ O ₃ の 粒径 μm	ZrO ₂ の粒 径 μm	抗 折 強 度 kg/mm ²	破壊 靱性 MN /m ^{3/2}	ZrO ₂ 中の 1-ZrO ₂ 量 %
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ZrO ₂ 中の HfO ₂ 量	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃					
*27	99.80	—	—	0.1	0.1	—	2.0	—	65	3.8	0
*28	98.80	1	3.0	0.1	0.1	—	1.6	0.4	80	4.2	90
29	89.80	10	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	120	6.5	95
30	81.80	18	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	145	7.5	98
31	69.80	30	0.5	0.1	0.1	—	0.5	0.4	105	6.5	80
*32	59.80	40	3.0	0.1	0.1	—	0.5	0.4	65	4.0	30
34	81.99	18	0.1	0.005	0.005	—	0.5	0.4	135	7.5	95
35	81.50	18	0.1	0.25	0.25	—	0.5	0.4	140	7.5	95
36	80.00	18	0.1	1.0	1.0	—	0.5	0.4	140	7.5	90
37	77.00	18	1.0	2.5	2.5	—	0.9	0.6	100	7.0	70
*38	74.00	18	3.0	4.0	4.0	—	1.5	0.7	90	5.5	45
39	81.80	18	0.8	0.2	—	—	1.0	0.7	135	7.5	95
40	81.80	18	0.8	—	0.2	—	1.0	0.7	137	7.3	95
41	81.80	18	1.0	—	—	0.2	1.0	0.7	100	6.5	40
42	81.80	18	0.1	0.1	—	0.1	1.0	0.7	135	7.2	95
43	81.80	18	0.1	—	0.1	0.1	1.0	0.7	135	7.2	95
44	94.8	5	0.5	0.1	0.1	—	0.7	0.4	70	6.5	90
45	81.8	18	0.03	0.1	0.1	—	0.5	0.4	145	7.5	98

*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

【0043】この表3より、NiO、CoO、Fe₂O₃を全く添加しない組成(表1)よりも靱性が向上していることが判る。例えば、表1の試料No. 6では靱性が7MN/m^{3/2}、抗折強度が135 kg/mm²であるのに対し、この実施例では表3の試料No. 35のように靱性が7.5MN/m^{3/2}、抗折強度が140 kg/mm²を達成できた。

*

*【0044】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、破壊靱性値が少なくとも6MN/m^{3/2}以上維持することができ、特に抗折強度は70kg/mm²以上とすることができ、高速切削、高切り込みおよび高送りといった高効率加工に適したセラミック工具用のアルミナ質焼結体を提供することができる。